

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226997

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

**C25D 13/04**

**C25D 9/02**

C25D 13/00

(21)Application number : 2001-027200

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 02.02.2001

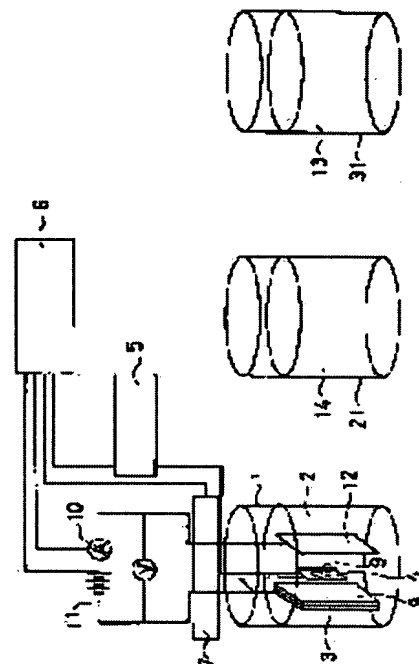
(72)Inventor : ONO KIMITAKA

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING ORGANIC MOLECULAR MEMBRANE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method and an apparatus for producing an organic molecular membrane for easily depositing an organic superlattice membrane controlling the membrane thickness on a molecular level at an enhanced membrane deposition rate.

**SOLUTION:** A stage where a solid substrate 3 with voltage applied thereto by a power source 11 is immersed into a solution 2 containing organic molecular ions having a charge opposite to that of the surface, and the organic molecular ions are adsorbed on the surface of the solid substrate to deposit a layer of an organic molecular membrane is performed. Further, a stage where voltage having a polarity same as that of the adsorbed organic molecular ions is applied to the solid substrate 3 deposited with the layer, the solid substrate 3 is washed with pure water 14 and is thereafter immersed into a solution 13 containing organic molecular ions having a charge opposite to the polarity of the applied voltage, and the organic molecular ions are adsorbed on the surface of the layer to laminate a layer of the organic molecular membrane is performed. Those stages are repeated for required times by alternatively using solutions having opposite charges among plural kinds of solutions containing organic molecular ions.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226997

(P2002-226997A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ナマト(参考)
C 2 5 D 13/04		C 2 5 D 13/04	
9/02		9/02	
13/00	3 0 8	13/00	3 0 8 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-27200(P2001-27200)

(22)出願日 平成13年2月2日(2001.2.2)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 大野 公隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74)代理人 100075567

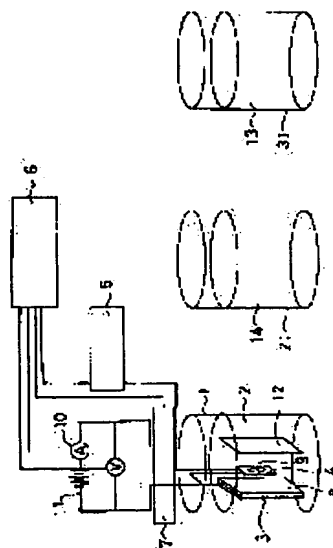
弁理士 西教 肇一郎

(54)【発明の名称】 有機分子膜の製造方法および装置

(57)【要約】

【課題】 分子レベルで膜厚制御するとともに成膜速度を向上し、簡便に有機超格子膜を形成することができる有機分子膜の製造方法および装置を提供する。

【解決手段】 電源1により電圧が印加された固体基板3を、その表面荷電と反対の荷電を有する有機分子イオンを含む溶液2に浸漬し、有機分子イオンを固体基板表面に吸着して有機分子膜の層を形成する工程に加え、層が形成された固体基板3に、吸着した有機分子イオンと同じ極性の電圧を印加し、その固体基板3を、純水14で洗浄後、印加電圧の極性と反対の荷電を有する有機分子イオンを含む溶液13に浸漬し、有機分子イオンを層表面に吸着して有機分子膜の層を積層する工程を、有機分子イオンを含む複数種の溶液のうち反対荷電を有する溶液を交互に用いて所要回数繰返す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性部位を有して外部より表面が荷電された固体基板を、その表面荷電と反対の荷電を有する

有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを固体基板表面に吸着して有機分子膜の層を形成することを特徴とする有機分子膜の製造方法。

【請求項 2】 導電性部位を有して外部より表面が荷電された固体基板を、その表面荷電とは反対の荷電を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを固体基板表面に吸着して表面荷電が逆転された有機分子膜の層を形成する工程と、

前記層が形成された固体基板を、該層の表面荷電と反対の荷電を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを層表面に吸着して表面荷電が逆転された有機分子膜の層を積層する工程とを含み、前記層を積層する工程を、有機分子イオンを含む複数種の溶液のうち反対荷電を有する溶液を交互に用いて所要回数繰返すことによって、複数種の有機分子を含んだ有機超格子膜を形成することを特徴とする有機分子膜の製造方法。

【請求項 3】 前記層が形成された固体基板に、吸着した有機分子イオンと同じ極性の電荷を付与し、その固体基板を、付与された電荷の極性と反対の電荷を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを層表面に吸着して表面荷電が逆転された有機分子膜の層を積層する工程を含み、

前記層を積層する工程を、有機分子イオンを含む複数種の溶液のうち反対荷電を有する溶液を交互に用いて所要回数繰返すことによって、複数種の有機分子を含んだ有機超格子膜を形成することを特徴とする請求項 1 記載の有機分子膜の製造方法。

【請求項 4】 荷電を有する固体基板表面に、反対荷電を有する有機分子イオンを吸着させ、吸着した有機分子の膜表面にその反対荷電を有する有機分子イオンを吸着させて順次有機分子膜の層を積層する有機分子膜の製造装置であって、

導電性部位を有する固体基板と、

固体基板表面に電荷を付与する手段と、

有機分子イオンを含む溶液を満たして電圧印加された固体基板が浸漬される浸漬槽であって、固体基板の表面荷電と同じ電荷を有する有機分子イオンを含む溶液を満たす同荷電用、および表面荷電と反対の電荷を有する有機分子イオンを含む溶液を満たす反対荷電用の槽を有する浸漬槽とを含むことを特徴とする有機分子膜の製造装置【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機分子を吸着して超薄膜の有機分子膜を積層する有機分子膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、有機分子を基板上に成膜する方法として、真空蒸着法、液体上に展開された薄膜を移し取るラジエーションプロジェクション(LB)法、有機分子を溶媒に溶かした溶液を回転する基板上に滴下して乾燥させるスピンコート法、有機分子を溶媒に溶かした溶液中に基板を浸漬した後、引き上げ溶媒を乾燥させるディップ法、および、正または負の電荷を有する有機分子を溶かした水溶液中に基板を交互に浸漬することにより積層する交互吸着法が知られている。

【0003】真空蒸着法は、有機分子の昇華を利用して膜を形成するので、るつぼ温度の制御が難しく、膜厚を分子レベルで制御することが困難で再現性に欠ける。また材料が固体基板上に付着する以外に真空槽内壁全体に付着するので、材料の利用効率が悪いという問題もある。

【0004】スピンコート法およびディップ法は、真空蒸着法のような真空装置を必要とせず、有機分子が溶媒に溶けさえすれば固体基板上に有機膜を成膜することができ、基板上に必要な量の溶液を滴下したり、溶液中に固体基板を浸漬したりするので、少量の原料で数多くの基板上に有機膜を成膜することができる。しかしながら、ディップ法では、基板との表面張力により基板に残留した溶液が乾燥することによって有機膜が形成されるので、膜厚が基板面内で不均一になり、膜厚を分子レベル制御することは不可能である。スピンコート法の場合、溶液を滴下した後、基板を一定回転数で回転させるので、比較的基板面内で均一に成膜されるが、膜厚制御性はわずか10nm程度でしかない。

【0005】LB法は、分子を任意の順序で並べた分子レベルの精密さを持つ薄膜の形成法の1つとして知られている。LB法は、両親媒性の物質を有機溶媒中に溶解させて水溶液上に展開し、得られる単分子膜を固体基板上に移し取ることによって、任意の厚さの有機薄膜を、積層順序を制御しながら積層する方法である。しかしながら、有機溶媒への溶解、水面上への展開、膜の圧縮による緻密化、およびそれに続くLB膜の形成という多段階にわたる過程を時間および労力をかけて行う必要があり、生産性の高い方法とは言えない。

【0006】交互吸着法は、有機材料を分子層厚で制御して成膜できる方法であり、特開平5-154433号公報、米国特許番号5518767および5536573号明細書に開示されている。交互吸着法は、荷電を有するかまたは荷電を固定化した固体基板を、固体基板の荷電とは反対の荷電を有する有機分子イオンを含む水溶液に浸漬することによって、固体基板と有機分子との間の静電相互作用により有機分子イオンが固体基板に吸着し、固体基板において荷電状態の中和または過剰の荷電の飽和による表面荷電の逆転が生じる。その荷電状態が逆転した固体基板上に、該固体基板とは反対の荷電を有

する有機分子イオンを含む水溶液に浸漬すると、前述の静電相互作用と同様に静電的な分子吸着により、固体基板において荷電状態の中和または荷電の飽和による表面荷電の逆転が生じる。

【0007】たとえばマイナスに荷電した固体基板を有機分子イオンとしてカチオン分子を含む水溶液に浸漬すると、固体基板の表面荷電はプラスに荷電した状態となる。このプラスに荷電した状態の固体基板を、有機分子イオンとしてアニオン分子を含む水溶液に浸漬すると、固体基板の表面荷電は再びマイナスに荷電した状態に戻る。このような固体基板の表面荷電を逆転する一連の工程と、逆転した表面荷電を再逆転する一連の工程とを交互に所要回数繰返すことにより、分子レベルで制御された有機超格子膜を形成することができる。なお有機超格子膜とは、有機分子イオンを任意の厚さで吸着し、任意の層数だけ分子レベルで積層した超薄膜をいう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 前述の交互吸着法は、米国特許番号5518767号明細書中のFIG. 6に記載されているように、水晶振動子表面の重量変化の測定結果から、1 $\mu\text{m}^2$ 程度の膜厚制御が可能であり、有機超薄膜を形成するのに相応しい方法と言える。しかしながら、この交互吸着法を実現するためには、予め基板表面に電荷を付与する必要がある。この電荷の付与は、主に以下のような方法が採られている。

【0009】 基板表面をアセトン、エタノールまたはイソプロピルアルコールで超音波洗浄して脱脂する。次に、基板を硫酸と過酸化水素との混合溶液に浸漬し、表面に付着した有機汚染物および微量の金属イオンを除去する。さらに、基板にわずかに残留した表面汚染物をオゾン雰囲気中に曝すことにより表面を清浄化する。そして、清浄化された基板をカチオン性に変成する場合には、アミノ基を一方の末端に有して他端にアルコキシシリル基を有する直鎖の有機分子、たとえば1-アミノ-2-アミノプロピトリクロロシリルメトキシシランを、基板表面に存在する水酸基との共有結合によって基板表面に化学吸着させる。一方、清浄化された基板をアニオン性に変性する場合には、基板をアルカリ溶液に浸漬することで実現できる。

【0010】 このような電荷付与のための方法では、何段階ものステップで処理する必要があること、吸着分子が酸化しやすく処理雰囲気の影響を受けやすいことなど、煩雑な工程を経なければならず、多大な労力を要する。また、交互吸着法において、固体基板の荷電とは逆の荷電を有する有機分子が吸着して膜を積層するためには、基板上の荷電が有機分子イオンで中和されるだけでなく、中和に要する以上の過剰の有機分子イオンが基板上に吸着されて、基板上の荷電とは反対の電荷の付与が不可欠である。これを実現するためには溶液濃度にも依存するが一般的に40分以上の時間を要する。

この吸着現象では、基板表面の荷電量と溶液中の吸着種濃度の荷電量との平衡により膜が吸着するので、1回あたりの吸着でわずか数nm程度の飽和膜厚しか得られず効率的でない。

【0011】 以上のように、真空蒸着法、スピンコート法およびディップ法などの従来の手法では、複数種の有機分子を分子層レベルの制御性で任意の膜厚の超薄膜を効率よく形成することは困難である。すなわち、これまでの多くの有機薄膜の形成法では、1分子層レベルの膜厚制御ができず、各層の膜厚を数Åから数100nmの範囲でしか成膜することができなかった。またLB法では、設備の高価さ、形成技術の難しさ、多くの努力および時間を要するという問題があり、交互吸着法では、前述のように荷電した固体基板が形成できなければ適用不可であり、数nm以上の厚膜を単位とする膜構造の作製ができないという制約が問題である。

【0012】 本発明の目的は、分子レベルで膜厚制御するとともに成膜速度を向上し、簡便に有機超格子膜を形成することができる有機分子膜の製造方法および装置を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電性部位を有して外部より表面が荷電された固体基板を、その表面荷電と反対の荷電を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを固体基板表面に吸着して有機分子膜の層を形成することを特徴とする有機分子膜の製造方法である。

【0014】 本発明に従えば、導電性部位を有する固体基板の表面を外部より物理的に荷電することによって、固体基板を、この基板とは反対の荷電を有する有機分子イオンの溶液に浸漬すると、表面荷電と有機分子イオンとの静電相互作用によって、有機分子イオンが固体基板表面に吸着され、簡便に有機分子膜の層を形成することができる。すなわち、従来法において固体基板表面を荷電するために必要な前処理である煩雑な化学的処理を完全に省略することができるので、形成プロセスを飛躍的に簡略化して簡便に有機分子膜の層を形成することができる。静電相互作用によって、有機分子イオンが有する反対荷電によって基板表面の荷電が中和されたり、さらに中和に必要とされる以上の過剰な反対荷電で基板表面が飽和されたりする過程において、有機分子イオンが基板表面に吸着されて、有機分子膜の層が形成される。

【0015】 また本発明は、導電性部位を有して外部より表面が荷電された固体基板を、その表面荷電とは反対の荷電を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを固体基板表面に吸着して表面荷電が逆転された有機分子膜の層を形成する工程と、前記層が形成された固体基板を、該層の表面荷電と反対の荷電を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを層表面に吸着して表面荷電が逆転された有機分子膜の

層を積層する工程とを含み、前記層を積層する工程を、有機分子イオンを含む複数種の溶液のうち反対荷電を有する溶液を交互に用いて所要回数繰返すことによって、複数種の有機分子を含んだ有機超格子膜を形成することを特徴とする有機分子膜の製造方法である。

【0016】本発明に従えば、有機分子を吸着して表面荷電が逆転された固体基板を、その逆転された荷電の反対荷電を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬することによって、逆転された荷電と有機分子イオンとの静電相互作用によって、有機分子イオンが層表面に吸着され、層表面に電圧が印加されなくても有機分子膜の層を積層することができる。また層表面に有機分子イオンが吸着される際、中和に要する以上の過剰な反対荷電により表面荷電を逆転した状態で、有機イオンを含む複数種の溶液のうち反対荷電を有する溶液を交互に用いて、所要回数繰返すことによって、所望の複数種の有機分子で構成される有機超格子膜を得ることができる。

【0017】また本発明は、前記層が形成された固体基板に、吸着した有機分子イオンと同じ極性の電荷を付与し、その固体基板を、付与された電荷の極性と反対の電荷を有する有機分子イオンを含む溶液に浸漬し、有機分子イオンを層表面に吸着して表面荷電が逆転された有機分子膜の層を積層する工程を含み、前記層を積層する工程を、有機分子イオンを含む複数種の溶液のうち反対荷電を有する溶液を交互に用いて所要回数繰返すことによって、複数種の有機分子を含んだ有機超格子膜を形成することを特徴とする。

【0018】本発明に従えば、前記層が形成された固体基板に、吸着した有機分子イオンと同じ極性の電圧を印加することによって、その固体基板を、印加電圧の極性と反対の荷電を有する有機分子イオンの溶液に浸漬すると、電圧印加により生じる層表面荷電と有機分子イオンとの静電相互作用によって、有機分子膜の層を得ることができる。すなわち、中和または飽和の過程において層が形成された固体基板上が、吸着した有機分子イオンの荷電で飽和されるまでに至っていない場合でも、その荷電と同じ極性の電圧を印加することによって、基板上の荷電量を増やすことができるので、有機分子イオンを吸着できるとともに、吸着可能な飽和吸着量をいくらかでも増やして飽和膜厚を厚くして有機分子膜の層を積層することができる。また電圧印加の際、電圧および印加時間を調整することによって、成膜速度および膜厚を制御ことができ、膜厚はÅオーダー(約4 nm)から数百 nm 程度まで自由に設定することができる。さらに層を積層する工程を、有機イオンを含む複数種の溶液のうち反対荷電を有する溶液を交互に用いて、所要回数繰返すことによって、所望の複数種の有機分子で構成される有機超格子膜を得ることができる。したがって、分子レベルの膜厚の制御性を持ちながら、複数種の有機分子層における各層の膜厚を任意の厚さで制御して所望の膜構造を有

した有機超格子膜が形成され、かつ基板表面の荷電状態を制御することで溶液中に含まれた有機イオンの吸着速度を大きくすることが可能となり、目的とする薄膜の成膜速度を飛躍的に増加させることが可能となる。

【0019】また本発明は、荷電を有する固体基板表面に、反対荷電を有する有機分子イオンを吸着させ、吸着した有機分子の膜表面にその反対荷電を有する有機分子イオンを吸着させて順次有機分子膜の層を積層する有機分子膜の製造装置であって、導電性部位を有する固体基板と、固体基板表面に電荷を付与する手段と、有機分子イオンを含む溶液を満たして電圧印加された固体基板が浸漬される浸漬槽であって、固体基板の表面荷電と同じ電荷を有する有機分子イオンを含む溶液を満たす同荷電用、および表面荷電と反対の電荷を有する有機分子イオンを含む溶液を満たす反対荷電用の槽を有する浸漬槽とを含むことを特徴とする有機分子膜の製造装置である。

【0020】本発明に従えば、中和または飽和の過程において層が形成された固体基板上が、吸着した有機分子イオンの荷電で飽和されるまでに至っていない場合でも、その荷電と同じ極性の電荷を付与することによって、基板上の荷電量を増やすことができるので、有機分子イオンを吸着できるとともに、吸着可能な飽和吸着量をいくらかでも増やして飽和膜厚を厚くして有機分子膜の層を積層することができる。また電圧印加の際、電圧および印加時間を調整することによって、成膜速度および膜厚を制御することができ、膜厚はÅオーダー(約4 nm)から数百 nm 程度まで自由に設定することができる。さらに固体基板を同荷電用および反対荷電用の浸漬槽に交互に所要回数浸漬することによって、所望の複数種の有機分子で構成される有機超格子膜を得ることができる。したがって、分子レベルの膜厚の制御性を持ちながら、複数種の有機分子層における各層の膜厚を任意の厚さで制御して所望の膜構造を有した有機超格子膜が形成され、かつ基板表面の荷電状態を制御することで溶液中に含まれた有機イオンの吸着速度を大きくすることが可能となり、目的とする薄膜の成膜速度を飛躍的に増加させることが可能となる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態による有機分子膜の製造方法は、導電性の部位を有する固体基板表面に電荷を与えた状態で、その反対の荷電を有する有機分子イオンの溶液に固体基板を浸漬して基板表面に有機分子膜を形成する工程に加え、有機分子膜表面を有機分子イオンの荷電で過剰にし、好ましくは飽和して表面荷電を逆転した状態で、固体基板を直前に浸漬した有機分子イオンとは逆の荷電を有する有機分子イオンの溶液に浸漬し、膜表面に有機分子膜を積層する工程を所要回数繰返して有機超格子膜を作製する方法である。

【0022】この有機超格子膜は、静電相互作用によって形成される。すなわち、導電性の部位を有する固体基

板に電界を印加して基板表面を荷電させ、帯電した固体基板表面を有機分子イオンが含まれる水溶液に浸漬させると、静電相互作用によって固体基板表面に有機分子イオンが吸着し、有機分子膜が形成される。その吸着の際、有機分子イオンは基板表面上の荷電を中和するのみならず、過剰に吸着して、膜表面には基板表面の荷電とは逆の新たな荷電が現れ、膜表面はこの新たな荷電の飽和状態になる。これを直前に用いた有機分子イオンと反対の荷電を持つ有機分子イオンが含まれる水溶液に浸漬させると、直前に形成された有機分子膜と同様、静電相互作用によって膜の層上に新たな有機分子膜が形成されるとともに、新たな反対荷電が新たに形成された膜表面に現れ、新たな膜表面はこの新たな反対荷電の飽和状態になる。この過程を繰返すことによって、カチオン性とアニオン性との有機分子イオンの交互吸着が実質上無限に繰返され、有機分子膜が積層されて有機超格子膜が形成される。

【0023】形成される有機分子膜の層厚は、自在に調整することができる。前述の米国特許番号5,511,876号明細書に開示された従来の交互吸着法によると、各浸漬ステップにおける有機分子イオンの飽和吸着量は、その荷電の飽和によって制限され、毎回一定量の有機分子イオンが固定化されて飽和膜厚4 nm程度の薄膜が形成される。形成される飽和膜厚は、固体基板表面の荷電量、溶液中の有機イオン濃度および溶液のpHにより変化し、1 nmから5 nmまで変化すると記載されている。なお前記明細書に開示されているデータでは、飽和膜厚は、固体基板の荷電量および溶液のpHによってほとんど変わっていないが、有機イオン濃度により変化している。本実施の一形態では、導電性基板表面に電界を印加することによって、溶液濃度やpHを変えた溶液を準備することなく簡単に、通常得られる荷電量を増やすことができるので、1回の浸漬において吸着される有機分子イオンの飽和吸着量をいくらか増やして、飽和膜厚を厚くすることができる。

【0024】また固体基板表面に電圧を印加するなどして物理的に電荷を付与する際、付与する電荷の極性を変えるだけで、固体基板表面に吸着させるイオン種を選択することができるので、従来の交互吸着法で行わなければならない前処理という煩雑なプロセスにおいて、化学的な処理を施して荷電する過程を省略することができる。

【0025】また浸漬ステップごとに印加する電界強度および極性を任意に変化させることによって、成膜速度と膜厚とを制御することができるので、一定膜厚の繰返しの単純な積層構造しかできない従来法とは異なり、分子層厚の制御性を保ちながら各層の膜厚をÅオーダーから数百nm程度まで自由に変更可能な有機超格子膜を形成することができる。

【0026】なお本実施の一形態の膜表面に有機分子膜

を積層する工程において、有機分子膜表面の表面荷電を逆転した状態で固体基板を浸漬する代わりに、表面荷電の状態にかかわらず膜表面に電界を印加するようにすれば、表面荷電が逆転されていない状態でも基板表面に荷電を付与することができるので、前記実施の一形態と同様に有機分子膜を積層することができる。

【0027】さらに詳しく本実施の一形態による有機分子膜の製造方法について説明する。前述のように、本実施の一形態による有機分子膜の製造方法においては、少なくとも固体基板、アニオン性およびカチオン性の有機分子イオン、ならびにこれらの有機分子イオンを溶解する溶媒を用いる。

【0028】固体基板としては、銀、金およびアルミニウムなどの金属、Si、GaAsおよびGaNなどの半導体、ドーピングによって導電性を持たせたITO (Indium Tin Oxide)、ZnOおよびTiO<sub>2</sub>などの酸化物、ならびに、ガラス、石英およびポリマーフィルムなどの基板上に前記金属、半導体および酸化物などの材料を蒸着法などにより薄膜化して成膜した基板などを使用することができる。これらに限らず、導電性を有する部分が基板表面に露出していれば、どのような基板でも用いることができる。

【0029】有機分子イオンは、荷電を有する官能基を主鎖または側鎖に持つ高分子であり、荷電が負であるポリアニオンと正であるポリカチオンとに分けられる。ポリアニオンとしては、一般的にスルホン酸、硫酸およびカルボン酸などの負電荷を帯びることのできる官能基を有し、たとえばポリスチレンスルホン酸 (PSS)、ポリビニル硫酸 (PVS)、デキストラン硫酸、コンドロイチン硫酸、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリメタクリル酸 (PMA)、ポリマレイン酸およびポリフマル酸などが用いられる。ポリカチオンとしては、一般に4級アンモニウム基およびアミノ基などの正電荷を帯びることのできる官能基を有し、たとえばポリエチレンジアミン (PEI)、ポリアリルアミン塩酸塩 (PAH)、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDMA)、ポリビニルピリジン (PVP) およびポリリジンなどを用いることができる。

【0030】これらの有機分子イオンは、いずれも水溶性または水と有機溶媒との混合液に可溶である。前記高分子以外に、導電性高分子およびポリ(アニリン-*N*-プロパンスルホン酸) (PAN)などの機能性高分子イオン、ならびに、種々のデオキシリボ核酸 (DNA)、リボ核酸 (RNA) および、ペクチンなどの荷電を有する多糖類などの荷電を持つ生体高分子を用いることもできる。

【0031】前記有機分子イオンは、基本的に水溶液とし、その水溶液における溶解性に応じて有機溶媒を混合させることもできる。溶液濃度は有機分子イオンの溶解性に依存するが、吸着過程は基板表面の荷電の中和および

び反対荷電による飽和に基づいているので、特に厳密な濃度設定は必要としない。標準的な濃度例としては、0.001 mMから1 Mの範囲で調整され、より好ましくは1 mMから0.01 Mが好ましい。

【0032】また基板表面に印加する電圧は、用いる溶液の種類、溶液濃度およびpHなどに依存して調整しなければならず、1 mVから100 Vが好ましく、0.1 Vから10 V程度がさらに好ましい。

【0033】図1は、本発明の実施の一形態による有機分子薄膜の製造装置の概略を示す構成図である。該製造装置は、3つの浸漬槽1、2、3と、3種の水溶液2、14、13と、固体基板3と、固体基板3に電界を印加するための電源11とを含んで構成される。3種の水溶液は、浸漬槽1を満たすアニオン性有機分子イオンを含むアニオン性水溶液2、浸漬槽2を満たす純水14および浸漬槽3を満たすカチオン性有機分子イオンを含むカチオン性水溶液13から成る。固体基板3は、固体基板3の振動子共振周波数を測定するための水晶振動子4および膜厚モニタ5と、測定された周波数信号を入力して電源11に制御信号を出力する制御装置6とに接続されている。固体基板3および水晶振動子4は、駆動アーム7により固定され、駆動アーム7は、制御装置6により制御される。固体基板3の導電層8、水晶振動子4の表面電極9および対向電極としての白金対向電極12が、クーロンメータ10を経由して電源11に接続されている。

【0034】次に、以上のように構成される有機分子薄膜の製造装置を用いて有機超格子薄膜層を形成する有機分子薄膜の製造方法について説明する。

【0035】まず、固体基板3および水晶振動子4を駆動アーム7に固定して、アニオン性水溶液2に浸漬し、白金対向電極12を用い、電源11から固体基板3および水晶振動子4を水溶液の有機分子イオンと反対荷電の正極に調整して電圧を印加する。電圧印加により、有機分子イオンは静電相互作用により固体基板3の導電層8に引き寄せられて吸着し、固体基板3には有機薄膜が形成される。この電圧印加により、水晶振動子4の周波数が変化し始め、固体基板3上の正荷電が有機分子イオンの負荷電で飽和される。さらに電圧印加を続けると負荷電が固体基板3上に過剰になる。形成される有機薄膜について、その膜厚は、振動子共振周波数を測定することによって制御され、その成膜速度は、印加する電圧(V)によって制御され、電圧を印加しない場合と比較してはるかに速くすることができる。振動子共振周波数は、水晶振動子4および膜厚モニタ5によって測定され、所定の周波数となると膜厚モニタ5は周波数信号を制御装置6に出力する。周波数信号が入力された制御装置6は、電源11および駆動アーム7に制御信号を出力し、電源11は電圧印加を終了し、駆動アーム7は固体基板3および水晶振動子4をアニオン性水溶液2から引上げ

る。

【0036】次いで、所定の膜厚の有機超格子薄膜が形成された固体基板3を浸漬槽2に浸漬し、純水によって洗浄する。

【0037】次いで、洗浄した固体基板3および水晶振動子4を、固体基板3上に過剰にある負荷電および先に用いた有機分子イオンとは反対の正極性を有するカチオン性水溶液13に浸漬し、カチオン性水溶液13と反対荷電の負極に調整して電圧を印加する。電圧印加により、正荷電を有する有機分子イオンが固体基板3上に形成された有機分子膜上に吸着し、新たな有機分子膜が形成されて積層される。この電圧印加によっては、有機薄膜上に正荷電が過剰になる。電圧印加および膜厚調整は、前述のアニオン性水溶液2への浸漬の場合と同様に行なわれる。所定の膜厚の有機分子膜が積層された固体基板3は、浸漬槽2から引上げられる。

【0038】次いで、引上げられた固体基板3は再び前述のように純水で洗浄された後、前述のようにして、アニオン性水溶液2への浸漬および純水での洗浄と、カチオン性水溶液への浸漬および純水での洗浄とを繰り返し、順次有機分子膜を積層する。

【0039】このようにして、所望の膜厚を有する有機分子膜を得ることができる。なお、アニオン性水溶液およびカチオン性水溶液の有機分子イオンを適当に選んで順次積層することによって、所望の構造を持った有機構造を得ることができる。また、これらの有機分子イオンは同荷電のものを混合した溶液を用い、それらを複合化した薄膜を積層することもできる。

【0040】なお、前述のように膜厚は、印加する電圧および時間を調整することによって所望の厚さに形成できるので、図1の装置において、水晶振動子がない構成としてもよい。

【0041】以上のように、本実施の一形態による有機薄膜の製造方法は、電界を印加した導電性の固体基板を有機分子イオン水溶液に漬けるだけという、きわめて簡便な方法で、成膜時間も飛躍的に短縮して膜厚も自由に制御でき、簡単な装置によりAオーダーの制御性で任意の有機超格子薄膜を形成できる。すなわち、本実施の一形態による有機分子膜の製造方法において、複数の有機分子イオンを積層する場合には各有機分子イオンの溶液を作製するだけでよく、たとえばB法などのように、異なる分子層を積層する場合に時間がかかるさまざまなプロセスを特殊な装置を用いて行う必要がない。また従来の交互吸着法の場合、アニオン性およびカチオン性の有機イオンをそれぞれ10層ずつ積層する場合、10時間程度の時間を要するのに対して、本実施の一形態による製造方法では固体基板上に電界を印加するだけで成膜時間を10分の1程度まで短縮することが可能であり、この方法は生産性の面で大きな利点を持つと言える。

【0042】以下、実施例を示し、本発明による有機薄

限の製造方法についてさらに詳しく説明する。

【0043】

【実施例】（実施例1および比較例1）実施例1および比較例1では、図1に示した装置において、固体基板3を用いず、表面電極9で被覆した水晶振動子4上へ有機分子イオンを固定化することによって、有機分子層が繰返し固定化し、かつ固体基板に加える電界に応じて各有機分子層の膜厚が変化しながら固定化することを示す。水晶振動子を用いるQCM（Quartz Crystal Micro-balance）法は、水晶振動子の共振周波数の変化よりその表面上に吸着された物質量をナノグラムの精度で測定することができる測定方法として知られている。水晶振動子4を被覆する表面電極としての銀電極（直径0.50mm）の表面は、酸化のためアニオン性となっている。浸漬槽1としてビーカーを用い、アニオン性水溶液2としてポリスチレンスルホン酸（PSS）を用い、カチオン性水溶液13としてポリエチレンジアミン（PEI）を用いた。

【0044】実施例1では、まず、銀電極で被覆した水晶振動子をポリカチオンである0.01MのPEI水溶液中に浸漬し、対向電極の白金対向電極を基準として約-3.5Vに電圧を印加し、銀電極に正電荷を導入し、直ちに開放電圧に切替えた。表面にポリエチレンジアミンを吸着させた銀電極をPEI水溶液から引き上げ、3回純水で洗浄した。次いで、0.01MのPSS水溶液に基板を浸漬し、表面にポリスチレンスルホン酸を吸着させた後、銀電極で被覆した水晶振動子を3回純水で洗浄した。これら一連の工程を順次繰返すことにより、PEIとPSSとの交互積層膜を得た。

【0045】比較例1では、白金対向電極と水晶振動子との間に電圧を印加しなかった以外は、実施例1と全く同様にしてPEIとPSSとの交互積層膜を得た。

【0046】図2は、実施例1および比較例1における浸漬繰返し回数と有機分子の吸着量との関係を示す相関図である。図2（a）は、電界を印加した実施例1における関係を示し、図2（b）は、電界を印加しない比較例1における関係を示す。実施例1のようにPEIとPSSとの交互積層膜を水晶振動子上に形成した場合を、比較例1のように白金対向電極と水晶振動子との間に電界を印加しない場合と比較して、積層構造の成長の様子を示している。浸漬繰返し回数は、前述の一連の工程、すなわちPEI水溶液への浸漬、純水洗浄、PSS水溶液への浸漬および純水洗浄の工程を1回として数えた。実施例1および比較例1のいずれの場合も累積吸着量はほぼ直線的に増加し、直線の傾きは浸漬繰返しによる吸着量の増分を表し、毎回一定量のポリマが吸着している。浸漬回数を重ねても吸着量が減少することなく、吸着過程を何回でも繰返せることが判る。また、比較例1では1回の浸漬により約1mg/m<sup>2</sup>（膜厚4nm程度）の吸着量であるのに対して、実施例1で電圧を外

から印加した場合はその6倍近くの吸着量であることが判る。したがって、外部から印加する場合、印加しない場合には30分近くかかる吸着をわずか5分でできることが判る。

【0047】（実施例2および比較例2）実施例2および比較例2では、ガラス基板1上に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDAA）およびポリ（アニリン-N-プロパンスルホン酸）（PAN）の交互積層膜を形成することとした。

【0048】実施例2では、ガラス基板をイソプロピルアルコール溶液にて脱脂洗浄後、1.0W/cm<sup>2</sup>エキシマランプ光172nmをガラス基板に15分間照射することによりガラス基板を清浄化した。清浄化したガラス基板表面の水の接触角は4度で、表面はきわめて清浄であることが判った。清浄化したガラス基板表面を帯電ローラにより表面を荷電した。荷電を有するガラス基板を0.05MのPDAA水溶液中に20分間浸漬後、純水で3回洗浄し、0.05MのPAN水溶液中に20分間浸漬して純水で3回洗浄する一連の工程を複数回繰返した。

【0049】比較例2では、実施例2と同様にして清浄化したガラス基板を、その表面を荷電することなく、実施例2と同様にして0.05MのPDAA水溶液および0.05MのPAN水溶液にそれぞれ20分間浸漬して洗浄する一連の工程を繰返した。

【0050】実施例2および比較例2の一連の工程を繰返したガラス基板表面を光電子分光法（オージェ電子分光法）により調べた。実施例1の基板表面にはSiのピークは見られず、非常に大きなOと小さなNおよびOとが検出され、有機超格子膜が形成されたことが確認された。比較例2の基板表面にはPDAAおよびPANの吸着は見られなかった。

【0051】実施例2の基板表面に有機超格子膜が形成されていることを証明するため、実施例2でガラス基板表面に吸着させたPANおよびPDAAを、銀水晶振動子上に吸着させて調べた。すなわち、実施例1で使用した装置において、アニオン性水溶液2としてPAN水溶液を用い、カチオン性水溶液13としてPDAA水溶液を用いて、銀で被覆された水晶振動子（銀水晶振動子）上にPANおよびPDAAの交互積層膜を形成し、それらの吸着量を調べた。なお銀水晶振動子はガラス基板と同様に前処理を施して清浄化して用いた。

【0052】図3は、実施例2で形成した交互積層膜を銀水晶振動子上に形成した場合のPANおよびPDAAの吸着量と浸漬繰返し回数との関係を示す相関図である。毎回一定量のポリマが吸着し、累積吸着量はほぼ直線的に増加し、吸着過程を何回でも繰返せることが判る。これによって、ガラス基板表面にも同様な積層膜が形成されていたことが推測される。

【0053】（実施例3）実施例3では、図1に示した



装置において、200nmのITOで被覆したガラス基板（以下、「ITO（200nm）／ガラス基板」と称する）である固体基板3上に、該基板表面に加える電界を切換えながら、ポリアクリル酸（PAA）とポリエチレンイミン（PEI）とを積層した。ただし、図1に示した装置において、浸漬槽1としてビーカーを用い、アニオン性水溶液2としてPAA水溶液を用い、カチオン性水溶液13としてPEI水溶液を用いた。

【0054】まず、ITO（200nm）／ガラス基板である固体基板3および水晶振動子4をイソプロピルアルコール溶液にて脱脂洗浄後、1.0W/cm<sup>2</sup>エキシマランプ光172nmを15分間照射することにより、固体基板3および水晶振動子4を清浄化した。清浄化した固体基板3表面の水の接触角は4度で、表面はきわめて清浄であることが判った。

【0055】次いで、固体基板3および水晶振動子4を駆動アーム7に固定し、0.05M塩酸でpH4に調整した0.01MのPEI水溶液（カチオン性水溶液13）に浸漬し、電源11により固体基板3および水晶振動子4を負極にして、白金対向電極12との間の電圧を-2Vに設定した。電圧印加によって、水晶振動子4の周波数が変化し始め、20分後、周波数変化が約250Hzとなったところで駆動アーム7を使い、固体基板3および水晶振動子4を水溶液から引上げた。引上げた固体基板3および水晶振動子4を純水で3回洗浄した。

【0056】次いで、駆動アーム7を用いて、固体基板3と水晶振動子4とを塩酸でpH4に調整した0.03MのPAA水溶液（アニオン性水溶液2）に浸漬し、白金対向電極12との間の電圧を2Vに切換えた。20分後、水晶振動子4の周波数が変化して約200Hz減少したことで駆動アーム7を用いて固体基板3および水晶振動子4を引上げた。引上げた固体基板3および水晶振動子4を純水で3回洗浄した。

【0057】前述のPEI水溶液への浸漬、純水洗浄、PAA水溶液への浸漬および純水洗浄の一連の操作を5回繰返した。

【0058】さらに、固体基板3および水晶振動子4を0.05M塩酸でpH4に調整した0.01MのPEI水溶液に浸漬し、電源11により固体基板3および水晶振動子4を負極にして、電圧を-4Vに設定した。電圧印加によって、水晶振動子4の周波数が変化し始め、20分後、周波数変化が約500Hzとなり、駆動アーム7を使い固体基板3および水晶振動子4を水溶液から引上げた。引上げた固体基板3および水晶振動子4を純水で3回洗浄した。

【0059】次いで、駆動アーム7を用いて、固体基板3と水晶振動子4とを塩酸でpH4に調整した0.03MのPAA水溶液に浸漬し、白金対向電極12との間の電圧を4Vに切換えた。20分後、水晶振動子4の周波数が変化して約400Hz減少したところで駆動アーム

7を用いて固体基板3および水晶振動子4を引上げた。引上げた固体基板および水晶振動子4を純水で3回洗浄した。

【0060】図4は、実施例3における浸漬繰返し回数と水晶振動子周波数累積変化量との関係を示す相関図である。水晶振動子周波数の変化量（ΔF）を累積した周波数が、浸漬繰返し回数によって示されるトータルの浸漬時間の関数としてプロットされている。水晶振動子の共振周波数の変化から、その表面にはアニオンおよびカチオンのポリマが吸着していることが判る。また、浸漬繰返し回数5回までと6回以降とのいずれにおいても、周波数変化量（ΔF）の累積値はほぼ直線的に増加しているので、同じ浸漬時間（20分間）の周波数変化量（ΔF）はほぼ等しく、吸着量はほぼ一定量であることが判るとともに、何回でも吸着を繰返せることが判る。さらに、浸漬繰返し回数5回まで（電圧2V）と6回以降（電圧4V）との直線の傾きの違いから、水晶振動子に印加する電圧を2倍に増加させることで、同じ浸漬時間（20分間）の周波数変化量（ΔF）は2倍になっているので、吸着量が2倍に増加していることが判る。これによって電圧の増加に比例して吸着速度が速くなることが判る。これらの水晶振動子における測定結果から、ITO（200nm）／ガラス基板表面にも同様に積層膜が形成されることが判る。

【0061】（実施例4および比較例3）実施例4および比較例3では、図1に示した装置において、ガラス基板上に5nmのTi、200nmのAlおよび50nmのSiO<sub>2</sub>を順次積層したガラス基板（以下、「SiO<sub>2</sub>（50nm）／Al（200nm）／Ti（5nm）／ガラス基板」と称する）である固体基板3上に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDAD）とポリ（アニリン-N-プロパンスルホン酸）（PAN）との交互吸着膜を形成することとした。ただし、図1に示した装置において、浸漬槽1としてビーカーを用い、アニオン性水溶液2としてPAN水溶液を用い、カチオン性水溶液13としてPDAD水溶液を用いた。

【0062】実施例4では、SiO<sub>2</sub>（50nm）Al（200nm）／Ti（5nm）／ガラス基板である固体基板3および水晶振動子4をイソプロピルアルコール溶液にて脱脂洗浄後、1.0W/cm<sup>2</sup>エキシマランプ光172nmを固体基板3および水晶振動子4に15分間照射することにより固体基板3および水晶振動子4を清浄化した。清浄化した固体基板3表面の水の接触角は4度で、表面はきわめて清浄であることが判った。清浄化した固体基板3を0.05MのPAN水溶液に浸漬し、白金対向電極12を対向電極として固体基板3のAl薄膜に4.0Vの電界を印加した。このときの固体基板3への膜の吸着の様子をモニタするために、固体基板3と同様に前述のように表面清浄化を施した銀を電極とする水晶振動子4にも4.0Vの電界を印加した。20分間

浸漬後、固体基板3および水晶振動子4を上げて純水洗浄した。洗浄した固体基板3および水晶振動子4を0.05MのPDDA水溶液に浸漬し、A1薄膜および銀電極に-5Vの電界を印加し、20分後に固体基板3および水晶振動子4を上げて純水洗浄した。これらの一連の交互吸着過程を10回試みた。

【0063】水晶振動子による振動子共振周波数を測定した結果、PANおよびPDDAのいずれの水溶液への浸漬の場合も、毎回一定量のポリマが吸着し、累積吸着量はほぼ直線的に増加し、吸着過程を何回でも繰返せることが判った。これによって、SiO<sub>2</sub> (50nm) / Al (200nm) / Ti (5nm) / ガラス基板表面にも同様に積層膜が形成されていることが判った。

【0064】比較例3では、実施例4と同様にして洗浄したSiO<sub>2</sub> (50nm) / Al (200nm) / Ti (5nm) / ガラス基板を用い、この固体基板3のA1薄膜に電界を印加することなく、実施例4と同様にして0.05MのPAN水溶液および0.05MのPDDA水溶液に20分間それぞれ浸漬して洗浄する一連の工程を10回繰返した。

【0065】実施例4および比較例3の一連の工程を繰返した固体基板表面を光電子分光法（オージェ電子分光法）により調べた。実施例1の固体基板表面にはSiのピークは見られず、非常に大きなCと小さなNおよびOとが検出され、有機超格子膜が形成されたことが確認された。比較例3の固体基板表面にはPDDAおよびPANの吸着は見られなかった。

【0066】前記光電子分光法による結果と、水晶振動子による振動子共振周波数を測定した結果とから、有機分子イオンが全く吸着しなかった清浄基板上に形成された絶縁膜表面であっても、該絶縁膜の下層として基板上に形成されている下地導電性膜に電界を印加することによって、荷電ができ、有機超格子薄膜が積層化されることが示された。

【0067】（実施例5および比較例4）実施例5および比較例4では、図1に示した装置において、表面を幅300μm、厚さ200nmのITOをストライプ状にパターンニングしたガラス基板（以下、「ITO基板」と称す）である固体基板3上に、ポリアリルアミン塩酸塩（PAH）とポリスチレンスルホン酸（PSS）との交互吸着膜を形成することとした。ただし、図1に示した装置において、浸漬槽1としてピーカーを用い、水晶振動子4の表面電極9には金を用い、アニオン性水溶液2としてPSS水溶液を用い、カチオン性水溶液13としてPAH水溶液を用いた。

【0068】実施例5では、ITO基板である固体基板3および金を電極とする水晶振動子4をイソプロピルアルコール溶液にて脱脂洗浄後、1.0W/cm<sup>2</sup>エキシマランプ光172nmを固体基板3および水晶振動子4に15分間照射することにより固体基板3および水晶振動

子4を清浄化した。清浄化した固体基板3表面の水の接触角は4度で、表面はきわめて清浄であることが判った。清浄化した固体基板3を0.01MのPAH水溶液に浸漬し、白金対向電極12を対向電極として固体基板3表面に-5.0Vの電界を印加した。このときの固体基板3への膜の吸着の様子をモニタするために、固体基板3と同様に前述のように表面清浄化を施した銀を電極とする水晶振動子4にも-5.0Vの電界を印加した。20分間浸漬後、固体基板3および水晶振動子4を上げて純水洗浄した。洗浄した固体基板3および水晶振動子4を0.01MのPSS水溶液に浸漬し、ITO基板および金電極に5.0Vの電界を印加し、20分後に固体基板3および水晶振動子4を上げて純水洗浄した。これらの一連の交互吸着過程を複数回試みた。

【0069】水晶振動子による振動子共振周波数を測定した結果、PAHおよびPSSのいずれの水溶液への浸漬の場合も、毎回一定量のポリマが吸着し、累積吸着量はほぼ直線的に増加し、吸着過程を何回でも繰返せることが判った。これによって、ITO基板表面にも同様に積層膜が形成されていることが判った。

【0070】比較例4では、実施例5と同様にして清浄化したITO基板を用い、この固体基板3を電界印加することなく、実施例5と同様にして0.01MのPAH水溶液および0.01MのPSS水溶液に20分それぞれ浸漬して洗浄する一連の工程を複数回繰返した。

【0071】実施例5および比較例4の一連の工程を繰返した固体基板表面を光電子分光法（オージェ電子分光法）により調べた。実施例1の固体基板におけるITO表面にはInのピークは見られず、非常に大きなCと小さなNおよびOとが検出されたのに対して、ガラス表面にはCピークはほとんど観測されず、ガラス基板のピークのみが観測され、ITO電極上にのみ選択的にポリマが形成されていることが判った。比較例4の固体基板においては、ガラス基板表面およびITO表面ともに、PAHおよびPSSのいずれの吸着も見られなかった。

【0072】前記光電子分光法による結果と、水晶振動子による振動子共振周波数を測定した結果とから、有機分子イオンが全く吸着しなかった清浄基板表面であっても、電界を印加することによって、基板上の導電性部位の表面にのみ荷電させることができ、導電性部位にのみ有機超格子薄膜が積層化されることが示された。

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、有機分子イオンを用いる交互吸着法において、導電性固体基板に電界を印加し、吸着ステップごとにその電圧および極性を制御することにより、溶液温度やpHを変えた溶液を準備することなく、従来の交互吸着法では1回の吸着ステップで20分から40分間にわずか4nmしか吸着できなかった薄膜の吸着速度を飛躍的に増加させるとともに、より厚い吸着膜を形成できるので、様々な膜構造の有機超格子

膜を形成する有機分子膜の製造方法および装置を提供することができる。また従来法において固体基板表面を荷電するために必要な前処理である煩雑な化学的処理を完全に省略することができ、形成プロセスを飛躍的に簡略化することができる。したがって、本発明の方法を用いることにより、高機能および高性能な有機発光素子、生体類似の高機能を有するセンサ、ならびに、超格子構造を適切に制御設計することによる電子の物質およびエネルギーのベクトル的な伝達などを利用した分子素子などの開発に有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態による有機分子薄膜の製造装置の概略を示す構成図である。

【図2】実施例1および比較例1における浸漬繰返し回数と有機分子の吸着量との関係を示す相関図である。図2(a)は、電界を印加した実施例1における関係を示し、図2(b)は、電界を印加しない比較例1における関係を示す。

【図3】実施例2で形成した交互積層膜を銀水晶振動子上に形成した場合のPANおよびPDAAの吸着量と浸

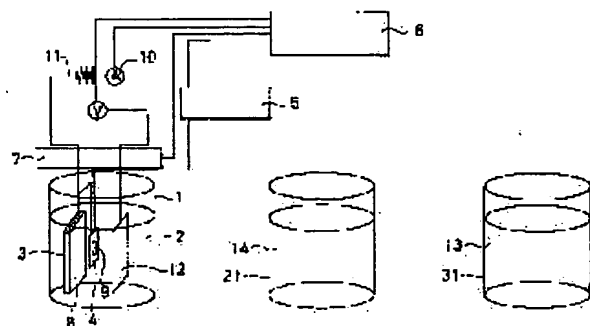
漬繰返し回数との関係を示す相関図である。

【図4】実施例3における浸漬繰返し回数と水晶振動子周波数異変変化量との関係を示す相関図である。

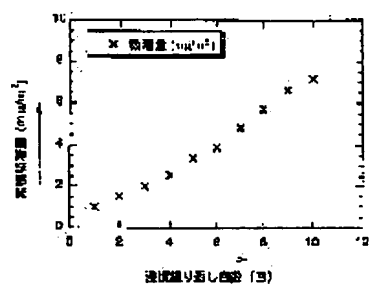
#### 【符号の説明】

- 1 浸漬槽
- 2 アニオン性水溶液
- 3 固体基板
- 4 水晶振動子
- 5 膜厚モニター
- 6 制御装置
- 7 駆動アーム
- 8 導電層
- 9 表面電極
- 10 クーロンメータ
- 11 電源
- 12 白金対向電極
- 13 カチオン性水溶液
- 14 純水
- 21, 31 浸漬槽

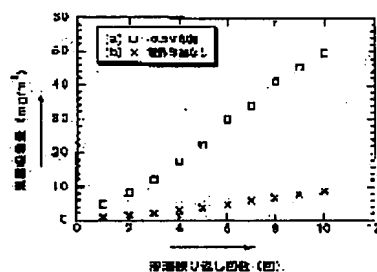
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

